

WEST

Generate Collection

L11: Entry 1 of 2

File: EPAB

Apr 28, 1994

PUB-NO: DE004235505A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4235505 A1

TITLE: Permanently antistatic thermoplastic resin compsn eg for insulation - contg polyether-ester-amide polymer, vinyl-aromatic graft polymer and modified styrene resin or vinyl polymer, giving high impact

PUBN-DATE: April 28, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KIMM, HEUNG SOO

KR

KWON, YOUNG CHUL

KR

LIM, SUNG YEUL

KR

INT-CL (IPC): C08L 55/02; C08L 77/12; C08L 25/08; C08L 51/06; H01B 3/30

EUR-CL (EPC): C08L051/00; C08L055/02, C08L077/12

ABSTRACT:

Permanently antistatic thermoplastic resin compsn (IA) comprises 5-40 (wt)% ~~polyether-ester-amide polymer~~ (IIA), 20-90% graft polymer (III) based on aromatic vinyl monomers. 0-70% aromatic vinyl copolymer (IV) and 2-25% modified styrene resin (V). A thermoplastic resin compsn (IB) contg 5-25% amide elastomer (IIB), 60-93% styrene resin (VI) and 2-25% modified vinyl polymer (VII) is also claimed. (II) is of the formula $R_1-O-(-CO-PA-CO-O-PE-O-)_n-R_2$ (IIC) (where $R_1, R_2 = H, Me$ or Et ; $PA =$ polyamide; $PE =$ polyalkylene oxide; $n = 1, 2, 3, 4$ etc), or a polymer derived from (a) a lactam or aminocarboxylic acid with at least 6C or a salt or a dicarboxylic acid or a diamine with at least 6C, pref a salt of an aminocarboxylic acid eg omega-amino-caproic, -oenanthalic, -caprylic, -pelargonic or -capric acid, 11-aminoundecanoic acid or 12-aminododecanoic acid, lactams, eg caprooentanthal-, capryl- or lauro-lactam; salts of diaminodicarboxylic acids eg hexamethylenediamine-adipic acid or -isophthalic acid; a polyalkylene oxide glycol; and/or 4-20C dicarboxylic acid. USE/ADVANTAGE - (I) are useful for electrical and electronic components eg insulation. (I) has high impact strength and good appearance.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 35 505 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 35 505.2
㉑ Anmeldetag: 21. 10. 92
㉒ Offenlegungstag: 28. 4. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 L 55/02
C 08 L 77/12
C 08 L 25/08
C 08 L 51/06
H 01 B 3/30
// (C08L 55/02,51:04,
51:06) (C08L 25/08,
25:12) C08G 69/44,
69/40

DE 42 35 505 A 1

㉔ Anmelder:
Cheil Industries Inc., Daegu, KR

㉕ Vertreter:
von Föner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus,
D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 81541 München

㉖ Erfinder:
Kimm, Heung Soo, Gwachun Keungki, KR; Kwon,
Young Chul, Seoul/Soul, KR; Lim, Sung Yeul, Suwon
Keungki, KR

㉗ Antistatische thermoplastische Styrolharzzusammensetzung

㉘ Beschrieben wird eine thermoplastische Harzzusammensetzung, welche 5 bis 40 Gew.-% eines Polyetheresteramidpolymers A), 20 bis 90 Gew.-% eines Pfropfpolymers B), das als Hauptkomponente aromatische Vinylmonomere enthält, 0 bis 70 Gew.-% eines aromatischen Vinylcopolymers C) und 2 bis 25 Gew.-% eines Harzes D) der modifizierten Styrolreihe umfaßt. Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung besitzt nicht nur dauerhafte antistatische Eigenschaften, sondern auch bessere Schlagfestigkeit und besseres Aussehen und kann daher zweckmäßigerweise für verschiedene elektronische Bauteile verwendet werden.

DE 42 35 505 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Harz, insbesondere ein thermoplastisches Styrolharz, das dauerhafte antistatische Eigenschaften und Schlagfestigkeit aufweist.

Thermoplastische Stoffe werden häufig für die verschiedensten elektrischen und elektronischen Teile als Isolierstoffe verwendet, da ihnen hoher spezifischer Volumen- und Oberflächenwiderstand eigen sind. Dieselbe Eigenschaft kann jedoch die elektrostatische Aufladung auf der Oberfläche bewirken, was dazu führt, daß Schmutz angezogen wird und es zu Störungen bzw. Unannehmlichkeiten bei der Herstellung, Verpackung und Handhabung empfindlicher elektronischer Vorrichtungen kommt.

Die Tendenz eines bestimmten Thermoplasten, sich elektrisch aufzuladen, wird gewöhnlich durch Steigerung der Oberflächen- oder Volumenleitfähigkeit auf ein Minimum reduziert. Eines der bekanntesten Verfahren besteht in der Einarbeitung von Antistatika. Der Mechanismus der Verhinderung elektrostatischer Aufladung steht mit der Migration der Antistatika in Zusammenhang, was die Oberflächenleitfähigkeit beeinflusst.

Die Mehrzahl der Antistatika erfordert für das gewünschte Verhalten die Anwesenheit von Feuchtigkeit und ist somit weitgehend von der relativen Feuchtigkeit abhängig. Außerdem zeigen die Antistatika nach ihrer Migration die Neigung, durch übliche Lösungsmittel oder häufigen Kontakt mit anderen Teilen entfernt zu werden. Bei dieser Methode kann somit ein entsprechendes dauerhaftes antistatisches Verhalten nicht garantiert werden.

Eine weitere weitverbreitete Methode ist die Verwendung von Metallpulvern oder von Ruß. Obwohl durch die Aktivität derartiger leitender Füller ausreichende Leitfähigkeit erzielt werden kann, weisen rußgefüllte Thermoplaste jedoch den Nachteil auf, daß sie nicht angefärbt werden können und daß die Verwendung von Metallpulvern aufgrund ihres hohen Preises und der relativ schlechten mechanischen Eigenschaften beschränkt ist.

Zur Beseitigung der oben beschriebenen Nachteile wurde in den JA-OS Nr. Sho-62-116652, 63-97653 und 63-312342 eine Technik unter Verwendung eines Amidelastomers beschrieben. Dieses gehört jedoch zu einer Gruppe von Stoffen, die nur geringe Verträglichkeit mit dem Styrolharz aufweisen, weshalb es zur Ablösung der Schichten kommt und die Schlagfestigkeit verhindert wird.

Die JA-OS Nr. Sho-63-33456 schlägt zur Beseitigung der beschriebenen Nachteile eine andere Technik vor, bei der Hydrotalkit verwendet wird. Diese Technik ist zwar wirksam bei der Verhinderung der Ablösung, kann jedoch das Problem der verhinderten Schlagfestigkeit nicht lösen.

Die JA-OS Nr. Sho-62-116652 und 63-95251 schlagen schließlich Techniken vor, die auf die Verbesserung der Schlagzähigkeit durch Verwendung eines modifizierten Vinylpolymers abzielen. Im Falle der ersten JA-OS ist die Menge an polymerisierbarem Vinylmonomer auf 0—40 Gew.-% beschränkt, wodurch die Verbesserung der Schlagfestigkeit vermindert wird. Im Falle der letzteren JA-OS werden unter den eine Carboxylgruppe aufweisenden Vinylharzkomponenten Methylmethacrylat, Maleimidmonomer und Acrylnitril als bessere Eigenschaften aufweisende Vinylmonomere zitiert. Tatsächlich aber ist die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und insbesondere der Schlagfestigkeit bei ausschließlicher Verwendung dieser Stoffe unzureichend.

Zweck der vorliegenden Erfindung ist die Beseitigung der beschriebenen Nachteile der bekannten Techniken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer Harzzusammensetzung mit dauerhaften antistatischen Eigenschaften, hoher Schlagfestigkeit und besserem Aussehen.

Aufgrund von Untersuchungen und Versuchen konnte festgestellt werden, daß die genannten Eigenschaften durch Kombination eines Amidelastomers, einer Reihe von Harzen und einem modifizierten Vinylpolymer bei entsprechendem Verhältnis erzielt werden können.

Die beschriebene Aufgabe und die übrigen Vorteile der Erfindung werden nachfolgend anhand der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sowie der beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Dabei stellen dar:

Fig. 1 ein Diagramm zur Illustration der Abhängigkeit der Schlagfestigkeit vom Gehalt an modifiziertem Styrolharz und

Fig. 2 elektronische Durchstrahlungsmikrofotos der Proben nach Beispiel 8, Zusammensetzung II und Vergleichsbeispiel 1.

Die Erfindung stellt zwei Gemische (Zusammensetzung I und II) bereit.

Zusammensetzung I

A) (a) 6 oder mehr C-Atome enthaltende Carbonsäure oder ein Laktam oder ein Salz einer Dicarbonsäure und eines Diamins mit 6 oder mehr C-Atomen,

(b) Polyglykol(alkylenoxid) und/oder

(c) ein von einer Dicarbonsäure mit 4—20 C-Atomen abgeleitetes Polyetheresteramid, d. h. 5 bis 40 Gew.-% Polyetheresteramid mit 10 bis 95 Gew.-% Polyetherester.

B) (a) 10 bis 60 Gew.-% Kautschukpolymer und

(b) 20 bis 90 Gew.-% eines durch Aufpfropfen von 95 bis 20 Gew.-% eines Monomergemisches aus 60 bis 10 Gew.-% eines Vinylcyanidmonomers und 40 bis 90 Gew.-% eines aromatischen Vinylmonomers erhaltenen Pfropfpolymer.

C) 0 bis 70 Gew.-% eines durch Polymerisation von 60 bis 10 Gew.-% eines Vinylcyanidmonomeres und 0 bis 40 Gew.-% eines anderen polymerisierbaren Vinylmonomers mit 40 bis 90 Gew.-% eines aromatischen Vinylmonomers erhaltenen Copolymers.

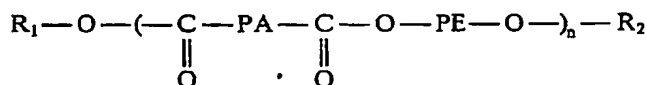
D) 2 bis 40 Gew.-% eines modifizierten Styrolharzes auf 100 Gewichtsteile (nachfolgend als "Teile" bezeichnet) des Polymers B) und C), das erhalten wird durch Mischen von Styrolharz mit 0 bis 5 Teilen eines organischen Peroxids und 1 bis 10 Teilen eines eine Carboxylgruppe oder eine wasserfreie Carboxylgruppe

enthaltenden reaktionsfähigen Monomers im geschmolzenen Zustand.

Die Zusammensetzung I wird nachfolgend näher beschrieben:

Das erfindungsgemäße Polyetheresteramid hat die Struktur der Formel I. Die Komponente (a) des Polyamid-segments, und aus einer Aminocarbonsäure mit 6 oder mehr C-Atomen besteht, umfaßt Aminocarbonsäuren, wie ω -Aminocaprinsäure, ω -Aminooenanthsäure, ω -Aminocaprylsäure, ω -Aminopergonsäure, ω -Aminocaprin-säure, 1,1-Aminoundekansäure, 1,2-Aminododekansäure und dgl.; Laktame wie Caprolaktam, Oenantholaktam, Capryllaktam, Laurolaktam und dgl.; sowie ein Salz der Diamindicarbonsäure, wie ein Salz der Hexamethyldiaminadipinsäure, ein Salz der Hexa-methyldiaminisophthalsäure und dgl. Besonders bevorzugt können unter ihnen Caprolaktam und ein Salz der 12-Aminododekansäure und Hexamethylaminodipinsäure verwendet werden.

Formel I:



worin R_1 und R_2 H, CH_3 oder C_2H_5 , PA ein Polyamid, PE ein Polyalkylenoxid und n 1, 2, 3, 4, ... bedeuten.

Das Polyalkylenoxidglykol, das eine Komponente (b) eines Polyetheresteramids ist, umfaßt: Polyalkylenoxid-glykol, Poly-1,2- und -1,3-propylenoxidglykol, Polytetramethylenoxidglykol, Polyhexamethylenoxidglykol, ein Block- oder statistisches Copolymer eines Ethylenoxids und eines Propylenoxids und ein Block- oder statisti-sches Copolymer eines Ethylenoxids und von Tetrahydrofuran. Besonders bevorzugt bei der Verhütung elektro-statischer Aufladung ist unter ihnen insbesondere Polyethylenoxidglykol.

Es wird angenommen, daß die Bindung zwischen (a) und (b) zwischen den Estern und Amiden gebildet wird und in diesem Falle als dritte Komponente (c) 4 bis 20 Gew.-% Dicarbonsäure oder Diamin verwendet werden können. In diesem Falle umfaßt die Dicarbonsäure bzw. das Diamin Terephthal-, 1,4-Cyclohexacarbon-, Sebacin-, Dodecancarbonsäure, Hexamethyldiamin und dgl.

Bezüglich der Synthese des Polyetheresteramids besteht keine bestimmte Einschränkung. So z. B. können die in den JA-PA Nr. Sho-56-45419 und 55-133424 beschriebenen Verfahren verwendet werden.

Beträgt der Gehalt an Polyetherestereinheiten beim Polymer A 10 Gew.-% oder darunter, wird der antistati-sche Effekt vermindert. Liegt andererseits der Gehalt bei 95 Gew.-% oder darüber, werden die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt.

Ebenso wird bei einem Gehalt von Polymer A von 5 Gew.-% oder darunter bezogen auf die gesamte Harzzusammensetzung der antistatische Effekt vermindert, während bei einem Gehalt von 25 Gew.-% oder mehr die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt werden.

Das im Pfropfcopolymer B) enthaltene Kautschukpolymer wird ausgewählt unter Dienkautschukpolymeren wie Polybutadien, Styrolbutadien, Acrylnitrilbutadien und dgl.; Acrylkautschukpolymeren wie Polyisopren, Poly-chloropren, Polybutylacrylat und dgl.; und Terpolymeren, die z. B. Ethylenpolyen-dien-monomere enthalten. Bevorzugt unter ihnen sind Polybutadien und Copolymere auf Polybutadienbasis.

Die aromatischen Vinylmonomere und die zyanierten Vinylmonomere, welche die Komponente (b) bilden, umfassen aromatische Vinylmonomere wie p,t-butyl-, α -methyl-, p-methylstyrol, Vinyltoluol, Monochlor-, Di-chlor-, Dibrom-, Ethylstyrol, Vinylnaphthalin, Divinylbenzol; und zyanierte Vinylmonomere wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Ethacrylnitril und dgl. Unter ihnen sind Styrol, α -Methylstyrol und Acrylnitril bevorzugt.

Das Verfahren zur Herstellung der Komponente B) ist ebenfalls nicht beschränkt. So z. B. kann eine Emul-sions- und Pfropfpolymerisation durchgeführt werden, indem man die erwähnten Vinylmonomere und einen Polymerisationsinitiator in Form eines Kautschukpolymers einsetzt.

Die Komponente des Vinylcopolymers, welche die Komponente C) der erfindungsgemäßen Zusammenset-zung bildet, umfaßt die erwähnten aromatischen Vinylmonomere und zyanierten Vinylmonomere. Andere polymerisierbare Monomere sind: (Meth-)Acrylsäureestermonomere wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und n-Butyle-ster der Acryl- und Methacrylsäure, und Maleimide und Acrylimide wie Maleimid, n-Maleimid, n-Methylmalei-mid, n-Phenylmaleimid und dgl.

Was das Verfahren zur Herstellung der Komponente C) betrifft, so kann unter den bekannten Polymerisa-tionsverfahren wie Emulsions-, Suspensions-, Massepolymerisation usw. ein beliebiges ausgewählt werden.

Unter den Komponenten der modifizierten Styrolharze, welche die Komponente C) der Zusammensetzung bilden, wird das organische Peroxid ausgewählt unter: Di-isopropylbenzohydro-, Di-t-butyl-, p-Methanhydro-, t-Butylcumyl-, Dicumylperoxid, 2,5-dimethylethyl, 2,5-di-t-Butylperoxy-hexan, Di-t-Butyldiperoxyphthalid, Bern-steinsäureperoxid, t-Butyl-peroxybenzoid, t-Butylperoxymaleinsäure, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, Methy-lethylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid und dgl. Unter ihnen wird hinsichtlich Reaktionsfähigkeit und Verar-beitbarkeit Dicumylperoxid bevorzugt.

Die eine Carboxylgruppe oder wasserfreie Carboxylgruppe aufweisenden reaktionsfähigen Monomere, wel-che die Komponente D) bilden, umfassen: Maleinsäure, wasserfreie Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylsäure, Methacrylsäureester und dgl. Unter ihnen wird wasserfreie Maleinsäure bevorzugt.

Während der Herstellung des modifizierten Styrolharzes werden, wenn das Peroxid mit 5 Teilen und darüber eingesetzt wird, die Wärmebeständigkeit und die mechanischen Eigenschaften herabgesetzt und es kommt zu einem Abbau. Liegt die Menge an reaktionsfähigem Monomer andererseits unter 1 Teil und über 10 Teilen, wird die Schlagfestigkeit vermindert. Zu einem starken Abbau kommt es insbesondere bei überschreiten von 10

Teilen.

Weicht ferner die Zugabe des modifizierten Styrolharzes, welches die Komponente D) bildet, vom Bereich 2 bis 40 Gew.-% ab, wird nur eine unzureichende Verbesserung der Stoßfestigkeit erreicht.

Das Verfahren zur Herstellung der Komponente D) wird so durchgeführt, daß die Polymere B) und C), die organischen Peroxide und die reaktionsfähigen Monomere zusammen zugesetzt werden und gemeinsam im geschmolzenen Zustand mit Hilfe eines Banbury-Mischers oder eines Entgasungsextruders gemischt werden.

Das Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. So werden z. B. das Polyetheresteramid A), das Pfropfcopolymer B), das Vinylcopolymer C) und das modifizierte Styrolharz D) zusammen gemischt und mit Hilfe eines Banbury-Mischers oder eines Entgasungsextruders im geschmolzenen Zustand miteinander vermischt. Es kann aber auch die Mischung so durchgeführt werden, daß die Komponente D) getrennt einem Nebendosator zugeführt wird, während die Komponenten A), B) und C) in den Hauptdosator eines Extruders aufgegeben werden.

Gegebenenfalls kann die oben beschriebene Harzzusammensetzung durch Mischen mit anderen thermoplastischen Harzen wie PBT, PET und PC, die mit dem vorliegenden Harz verträglich sind, modifiziert werden. Außerdem können dem Stoff durch Zugabe von Halogen und/oder Phosphor enthaltenden Flammenschutzmitteln entzündungshemmende Eigenschaften verliehen werden, obwohl auch Antioxidantien, Wärmestabilisatoren, Gleitmittel, Pigmente und dgl. zugesetzt werden können.

Nachfolgend werden Beispiele für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beschrieben.

Herstellungsbeispiele

Polymer A

Es wurde PEBAX 4011 MA 00 (der Firma Atochem Company) verwendet.

Polymer B

B-1: t-Dodecylmercaptan-Kaliumpersulfat und Natriumoleat wurden in einer Menge von 2,5 bzw. 5 g in ein Reaktionsgefäß gegeben, das 1000 g eines Gemisches aus 450 g (gemessen in der Festphase) Polybutadienlatex, 390 g Styrol und 160 g Acrylnitril enthielt. Danach wurde das Gemisch der Emulsionspolymerisation unterworfen, wodurch man ein Pfropfcopolymer B-1 erhielt.

B-2: Diese Zusammensetzung wurde hergestellt nach dem Verfahren von B-1 durch Zugabe von 150 g (gemessen in der Festphase) Polybutadienlatex, 510 g α -Methylstyrol, 90 g Styrol und 250 g Acrylnitril.

B-3: Bei den Komponenten von B-1 wurde der Polybutadienlatex durch 200 g Styrol-Butadien-Copolymer-Latex ersetzt. Die übrigen Komponenten wurden in derselben Menge wie in B-1 eingesetzt.

Polymer C

C-1: t-Dodecylmercaptan wurde in einer Menge von 5 g der Zusammensetzung zugesetzt, die aus 730 g Styrol und 270 g Acrylnitril bestand und in einem Reaktionsgefäß enthalten war. Danach wurde das Gemisch einer Suspensionspolymerisation unterzogen, wodurch man die Zusammensetzung C erhielt.

Polymer D

D-1: 3 g Maleinsäureanhydrid und 0,3 g Dicumylperoxid wurden einer Zusammensetzung zugesetzt, die aus 90 g Polymer D-1 und 20 g Polymer C-1 bestand. Verwendet wurde dann ein Einschneckenextruder mit den Werten $L/D = 30$ und $\emptyset = 30$ mm. Damit wurden Pellets des Polymers D-1 gebildet. Während der Herstellung betrug die Temperatur des Zylinders 160–180°C. Umdrehungszahl 100 U/min.

D-2: Es wurden 40 g Polymer D-1 und 60 g Polymer C-1 zugesetzt. Im übrigen gilt das für das Verfahren für D-1 Gesagte.

Beispiele 1–11 und Vergleichsbeispiele 1–8

Die Beispiele 1–9 und 11 sowie die Vergleichsbeispiele 1–3, 6 und 7 wurden so durchgeführt, daß die Polymere A, B und C zusammen in den in Tabelle 1 und 2 angeführten Verhältnissen zugesetzt wurden. Verwendet wurden Doppelschneckenextruder mit den Werten $L/D = 29$ und $\emptyset = 40$ mm, wodurch man Polymerpellets erhielt. Die Zylindertemperatur betrug 190 bis 220°C.

In Beispiel 10 wurde die Extrusionstemperatur auf 200–250°C eingestellt.

Aus den hergestellten Pellets wurden durch Spritzguß Stücke für die Schlagprüfung und Prüfstücke 3 t \times 100 \times 100 geformt. Die physikalischen Eigenschaften und die übrigen Prüfungsergebnisse für die Prüfstücke entsprechend den Erfindungs- und Vergleichsbeispielen sind in Tabelle 1 und 2 angegeben. Die Verfahren zur Bewertung der Eigenschaften werden nachfolgend beschrieben:

Izod-Schlagversuch: ASTM D648 (1/8"-Kerbe, 23°C).

Spezifisch r Oberflächenwiderstand: Ausgehend von ASTM D257 und unmittelbar nach dem Spritzguß wurden die Prüfstücke 200 Tage lang bei einer relativen Feuchtigkeit von 50% und bei einer Temperatur von 23°C gehalten. Danach wurden die Prüfstücke fünfmal mit Hilfe eines mit Ethanol getränkten Lappens gewaschen, wonach man sie 48 Stunden lang bei einer relativen Feuchtigkeit von 50% und einer Temperatur von 23°C stehen ließ, worauf dann die Messungen durchgeführt wurden.

Halbwertszeit: Nach Halten der durch Spritzguß hergestellten Prüfstücke während 49 Stunden bei einer relativen Feuchtigkeit von 50% und einer Temperatur von 23°C wurden diese mit Hilfe eines Static Honest-o-meters der Firma Shishido Company, Japan, Typ S-5109, unter folgenden Bedingungen gemessen: angelegte Spannung 8000 V, Abstand vom Prüfstück 10 mm, Spannung liegt an während 60 Sekunden, Abstand zwischen der Meßelektrode und dem Prüfstück 5 mm.

Prüfung des Aussehens: Nach dem Spritzguß der 3 x 100 x 100 mm-Prüfstücke wurde deren Oberfläche mit freiem Auge untersucht.

Tabelle 1

	Beispiel										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Polymer A (g)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Pfropf-polymer B (g)	B-1 35,2	B-1 33,6	B-1 32	B-1 30,4	B-1 28	B-1 24	B-1 20	B-1 16	B-1 8	B-2 28,6	B-3 32
Modifizier-tes Styrol Serie D (g)	D-1 6	D-1 8	D-1 10	D-1 12	D-1 15	D-1 20	D-1 25	D-1 30	D-1 40	D-1 10	D-1 10
Schlagfestigkeit	26	30	31	30	27	24	20	18	13	13	33
Spez. Oberfl. widerstand (1)	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	3E10	3E10
(2)	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	4E10	3E10
Halbwertszeit	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,5	1,5
Oberfl.-Zustand	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E

Legende:

E = ausgezeichnet, O = annehmbar, X = nicht gut

Einheit der Schlagfestigkeit: kg cm/cm

Einheit des Oberflächenwiderstandes: Ω

Einheit der Halbwertszeit: Sekunden

Oberflächenwiderstand (1): unmittelbar nach dem Spritzguß gemessen

Oberflächenwiderstand (2): 200 Tage nach dem Spritzguß gewaschen und 48 Stunden nach dem Waschen gemessen

Tabelle 2

		Beispiel							
		1	2	3	4	5	6	7	8
5	Polymer A (g)	12	1	50	12	12	100	0	0
10	Pfropf-polymer B (g)	B-1 40	B-1 32	B-1 32	0	0	0	B-1 100	0
15	Vinyl-polymer C (g)	C-1 60	C-1 58	C-1 58	C-1 50	0	0	0	C-1 100
20	Modifiziertes Styrol D	0	D-1 10	D-1 10	D-1 50	D-2 100	0	0	0
	Schlagfestig-keit	6	28	30	8	40	NB	NB	2
25	Spez. Oberfl. widerstand (1)	1E10	1E15	8E10	1E10	2E10	4E10	1E15	1E15
30	(2)	2E10	1E15	7E10	2E10	4E10	3E10	1E15	1E15
	Halb-wertzeit	1	300<	0,5	1	1,2	0,2	300<	300<
35	Oberfl.-Zustand	E	E	X	E	X	X	X	E

Einheit der Schlagfestigkeit: kg cm/cm

Einheit des Oberflächenwiderstandes: Ω

Einheit der Halbwertzeit: Sekunden

Oberflächenwiderstand (1): unmittelbar nach dem Spritzguß gemessen

Oberflächenwiderstand (2): 200 Tage nach dem Spritzguß gewaschen und 48 Stunden nach dem Waschen gemessen

NB: kein Bruch

Aus Tabelle 1 und 2 geht hervor, daß die Schlagfestigkeit eng mit dem Gehalt an modifiziertem Styrolharz zusammenhängt. Fig. 1 zeigt die Änderung der Schlagfestigkeit bei Beispiel 1 bis 9 und dem Vergleichsbeispiel 4 je nach dem Gehalt an modifiziertem Styrolharz D-1.

Wie die obigen Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, wurde bei der Herstellung der Harzzusammensetzung 1 der Polymerisationsprozeß weggelassen mit dem Ergebnis, daß zusätzliche Anlagen- und Herstellungskosten eingespart werden und die Ablösung der Oberflächenschicht verhindert wird, gleichzeitig aber eine dauerhafte antistatische Wirkung erzielt wird.

Zusammensetzung II

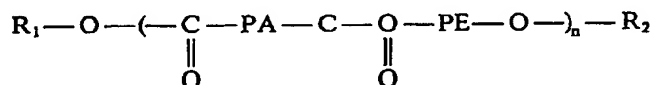
Die Zusammensetzung II ist gekennzeichnet durch die Kombination aus einem Amidelastomer A), einem Styrolharz B) und einem modifizierten Vinylcopolymer C), die in einem Verhältnis von 5—25 : 60—93 : 2—15 zusammengegeben werden, wobei die Komponente A) in Form von Granulat mit einem längeren Durchmesser von 0,001 bis 3,0 μ m bei einem Verhältnis von längerem zu kürzerem Durchmesser von 1 : 7 gleichmäßig verteilt ist.

Das Amidelastomer A) als erfindungsgemäße Komponente hat die in der nachfolgenden Formel 1 angegebene Struktur und umfaßt

(a) das Polyamidsegment PA, welches ein Salz von Laktam oder einer Aminocarbonsäure mit 6 oder mehr

C-Atomen oder ein Salz einer Diamindicarbonsäure mit 6 oder mehr C-Atomen darstellt. Insbesondere wird es ausgewählt aus einer Aminocarbonsäure wie ω -Aminocaprinsäure, ω -Aminooenanthsäure, ω -Aminocaprylsäure, ω -Aminopergonsäure, ω -Aminocaprinsäure, 1,1-Aminoundekansäure und 1,2-Aminododekansäure; einem Laktam wie Caprolaktam, Oenantholaktam, Capryllaktam oder Laurolaktam; sowie einem Salz einer Diamindicarbonsäure wie ein Salz der Hexamethylendiaminadipinsäure, ein Salz der Hexamethylendiaminsebacinsäure oder ein Salz der Hexamethylendiaminisophthalsäure. Besonders bevorzugt können unter ihnen Caprolaktam und ein Salz der 1,2-Aminododekansäure und Hexamethylendiaminadipinsäure verwendet werden.

Formel I:



worin R_1 und R_2 H, CH_3 oder C_2H_5 , und n 1, 2, 3, ... bedeuten.

(b) das Polyalkylenoxidglykol (PE) der obigen allgemeinen Formel wird ausgewählt aus Polyethylenoxidglykol, Poly-1,2- und 1,3-Propylenoxidglykol sowie aus einem Block- oder statistischen Copolymer von Ethylenoxid und Propylenoxid und aus einem Block- oder statistischen Copolymer von Ethylenoxid und Tetrahydrofuran. Besonders bevorzugt wegen der hervorragenden antistatischen Eigenschaften ist unter ihnen insbesondere Polyethylenoxidglykol.

Es wird angenommen, daß die Bindung zwischen (a) und (b) zwischen dem Ester und dem Amid gebildet wird und in diesem Falle als dritte Komponente (c) eine Dicarbonsäure oder ein Diamin mit 4 bis 20 C-Atomen verwendet werden kann. In diesem Falle kann die Dicarbonsäure bzw. das Diamin ausgewählt werden aus Terephthyl-, 1,4-Cyclohexancarboxyl-, Sebacin-, Adipin-, Dodecancarbonsäure, Hexamethylendiamin und dgl.

Bezüglich der Synthese des Amidelastomers A besteht keine bestimmte Einschränkung. So z. B. können die in den JA-PA Nr. Sho-56-45419 und JA-OS Sho-55-133424 beschriebenen Verfahren verwendet werden.

Liegt der Gehalt an Polyetherestereinheiten beim Amidelastomer A unter 10 Gew.-%, wird der antistatische Effekt vermindert. Liegt er andererseits über 95 Gew.-%, werden die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt.

Ebenso wird bei einem Gehalt an Polymer A von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Harzzusammensetzung, der antistatische Effekt vermindert, während bei einem Gehalt von über 25 Gew.-% die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt werden.

Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete thermoplastische Styrolharz B) wird ausgewählt aus folgender Gruppe: Styrol, mit Kautschuk modifiziertes Styrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN), Styrol-Kautschuk-Polymer, Acrylnitril-Copolymer (ABS, AES, AAS) und dgl., wobei es auch möglich ist, zwei oder mehr dieser Harze gleichzeitig zu verwenden. Weiters kann ein Teil des Styrols und/oder Acrylnitrils ersetzt werden durch α -Methylstyrol, p -Methylstyrol, p -t-Butylstyrol oder (Metha)-Acrylsäure.

Die Hauptkettenkomponente (a) des in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten modifizierten Vinylpolymers C) wird ausgewählt aus Methacrylsäureestern oder Vinylacetat wie Methylmethacrylsäure, Butylmethacrylsäure, Butylacrylsäure, Glycidylmethacrylsäure und dgl.; α, β -ungesättigte Carbonsäuren wie Maleinsäure, wasserfreie Maleinsäure und dgl., eine Carboxylgruppe enthaltende Monomere wie Anhydride und dgl., sowie Copolymere, bestehend aus Olefinmonomeren wie Ethylen, Propylen und dgl. Unter ihnen sind Ethylen/Vinylacetat, Ethylen/Ethylacrylat, Ethylen/Glycidylmethacrylat, Ethylen/Ethylacrylat/wasserfreie Maleinsäure und dgl., insbesondere aber Ethylen/Acrylat und Ethylen/Ethylacrylat/wasserfreie Maleinsäure bevorzugt.

Die Komponente (b) ist ausgewählt aus aromatischen Vinylmonomeren wie Styrol, α -Methylstyrol, halogeniertes Styrol und dgl., sowie Vinylmonomeren wie Acrylnitril, Methacrylnitril und dgl. Unter ihnen sind Styrol und Acrylnitril-Copolymere bevorzugt.

Liegt bei den Komponenten der Hauptkettenkomponente (a) der Gehalt des eine Carboxylgruppe enthaltenden Monomers unter 5 Gew.-% oder über 40 Gew.-%, wird die Verbesserung der Schlagfestigkeit beeinträchtigt. Liegt andererseits die Menge der Komponente (a) unter 41 Gew.-% oder über 90 Gew.-% wird die Schlagfestigkeit nicht wesentlich verbessert.

Außerdem wird angenommen, daß die Einarbeitung der Komponente C) eine tiefgehende Veränderung der Morphologie verursacht, wie es die Durchstrahlungsmikrofotos zeigen. Auf diesen Aufnahmen ist zu sehen, daß die lamellare Form der Komponente A) in eine Kugelform übergegangen ist. Dieses morphologische Merkmal des längeren Durchmessers von 0,001 bis 3 μm bei einem Verhältnis von längerem zu kürzerem Durchmesser von 1 : 7 ist verursacht durch die thermodynamischen Wechselwirkungen und die komplexen rheologischen Kräfte zwischen den Komponenten, welche die Komponente A) zusätzlich zum Kautschukpolymer in der Komponente B) als weitere kugelförmige Kautschukteilchen zu aktivieren vermögen.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Harzzusammensetzung ist ebenfalls nicht auf ein bestimmtes Verfahren beschränkt. So z. B. können das Amidelastomer A), das thermoplastische Styrolharz B) und das eine Carboxylgruppe enthaltende modifizierte Vinylpolymer C) gleichzeitig eingearbeitet und miteinander im geschmolzenen Zustand mit Hilfe eines Banbury-Mischers oder eines Entgasungsextruders gemischt werden, wodurch dann die Harzzusammensetzung hergestellt wird. Ferner kann die Zusammensetzung mit PBT, PET und PC gemischt werden, so daß sie als Formmasse mit verbesserten Eigenschaften verwendet werden kann. Außerdem können dem Stoff durch Zugabe von Halogen und/oder Phosphor enthaltenden Flammschutzmitteln entzündungshemmende Eigenschaften verliehen werden. Weiters können innerhalb der vorgesehenen Anwendung auch Anti-

oxidantien, Wärmestabilisatoren, Gleitmittel, Pigmente und dgl. zugesetzt werden.
Im folgenden werden Beispiele der Zusammensetzung beschrieben.

Beispiele 12 bis 19

5 Hergestellt wurde eine Zusammensetzung unter Verwendung der in Tabelle 3 aufgeführten Komponenten. Das Amidelastomer Komponente A) war PEBAX 4011 MAOO der Fa. Atochem Company, und Komponente B) war das Styrolharz. Ein Reaktionsgefäß wurde mit 15 Gew.-% (gemessen in der Festphase) Polybutadienlatex, 62 Gew.-% Styrol und 23 Gew.-% Acrylnitril gefüllt, wodurch 100 Gew.-Teile gebildet wurden. In das Reaktionsgefäß wurden dann noch 0,2 Gew.-Teile Merkaptan, 0,5 Gew.-Teile Kalium-Persulfat und 0,5 Gew.-Teile Natrium-Oleat gegeben, das Gemisch einer Emulsionspolymerisation unterzogen und dadurch Styrolharz (allgemeinen ABS genannt) erhalten.

Die Eigenschaften der Komponenten nach Tabelle 3 wurden nach folgenden Verfahren gemessen:

Izod-Schlagversuch: ASTM D648 (1/8"-Kerbe, 23°C).

15 Spezifischer Oberflächenwiderstand: Ausgehend von ASTM D257 und unmittelbar nach dem Spritzguß wurden die Prüfstücke 200 Tage lang bei einer relativen Feuchtigkeit von 50% und bei einer Temperatur von 23°C gehalten. Danach wurden die Prüfstücke fünfmal mit Hilfe eines mit Ethanol getränkten Lappens gewaschen, wonach man sie 48 Stunden lang bei einer relativen Feuchtigkeit von 50% und einer Temperatur von 23°C stehen ließ, worauf dann die Messungen durchgeführt wurden.

20 Halbwertszeit: Nach Halten der durch Spritzguß hergestellten Prüfstücke während 48 Stunden bei einer relativen Feuchtigkeit von 50% und einer Temperatur von 23°C wurden diese mit Hilfe eines Static Honesto-meters der Firma Shishido Company, Japan, Typ S-5109, unter folgenden Bedingungen gemessen: angelegte Spannung 8000 V, Abstand zwischen angelegter Spannung und Prüfstück 10 mm, Spannung liegt an während 60 Sekunden, Abstand zwischen der Meßelektrode und dem Prüfstück 5 mm.

25 Prüfung des Aussehens: Nach dem Spritzguß der 3 × 100 × 100 mm-Prüfstücke wurde deren Oberfläche mit freiem Auge untersucht.

Verteilung und Form der Komponente A: nach Anfärben der Ultradünnschnitte der Probe mit OsO₄; Untersuchung mit Hilfe eines Durchstrahlungselektronenmikroskops.

30 C) Als modifiziertes Vinylpolymer wurde ein Modifikator der Serie A der Fa. Nippon Oil & Fats of Japan verwendet. Zusammensetzung und Bezeichnung der Komponenten sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 3

				Beispiel						
	Ein- heit	12	13	14	15	16	17	18	19	
Polymer A	10 g	10	10	10	10	10	10	10	10	5
Polymer B	10 g	84	84	84	84	70	70	70	70	10
Polymer C-1	10 g	6				10				15
Polymer C-2	10 g		6				10			
Polymer C-3	10 g			6				10		
Polymer C-4	10 g				6				10	20
Schlagfestig- keit	kg cm/cm	18	35	25	26	25	40	30	33	25
Spez.Oberfl. widerstand (sofort)	Ω	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	1E10	30
Spez.Oberfl. widerstand (200 Tage)	Ω	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	2E10	35
Halb- wertzeit	s.	1	1	1	1	1	1	1	1	40
Aus- sehen		E	E	E	E	E	E	E	E	

Legende:

E = ausgezeichnet, O = gut, X = gering

Tabelle 4

Symbol	Bestandteile	Mengenverhältnisse	
C-1	Ethylen/Vinylacetat-g-Styrol/ Acrylnitril	0,595/0,105/0,21/0,09	50
C-2	Ethylen/Ethylacrylat-g-Styrol/ Acrylnitril	0,56/0,14/0,21/0,09	55
C-3	Ethylen/Glycidylmethacrylat-g- Styrol/Acrylnitril	0,595/0,14/0,21/0,09	60
C-4	Ethylen/Ethylacrylat/wasser- freie Maleinsäure-g-Styrol/ Acrylnitril	0,595/0,084/0,021/0,21	65

g = Pfropfbindung

Vergleichsbeispiele 9 bis 13

Die Herstellung entspricht abgesehen von den Abänderungen in den Komponenten und der Zusammensetzung Tabelle 4.

Wie aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen hervorgeht, besitzt die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine dauerhafte antistatische Wirkung, weist höhere Schlagfestigkeit und besseres Aussehen auf, weshalb sie für verschiedene elektronische Bauteile verwendet werden kann.

Tabelle 5

Vergleichsbeispiel

	Ein- heit	9	10	11	12	13
Polymer A	10 g	10	0,5	100		10
Polymer B	10 g	90	93,5		100	80
Polymer C-1	10 g					
Polymer C-2	10 g		6			
EVA						10
Schlagfestig- keit	kg cm/cm	6	25	NB	17	15
Spez. Oberfl. widerstand (sofort)	Ω	1E10	1E15	4E10	1E15	1E10
Spez. Oberfl. widerstand (nach 200 Tagen)	Ω	3E10	1E15	3E10	1E15	2E10
Halb- wertzeit	s	1	300 <	0,2	300 <	1
Aus- sehen		E	E	X	E	0

EVA = Ethylenvinylacetat (Vinylacetat: 20 %)

NB = kein Bruch

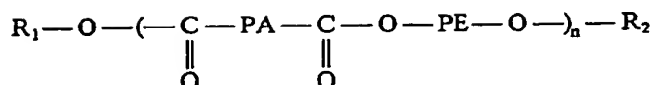
Fig. 2 zeigt mit dem Durchstrahlungselektronenmikroskop gemachte Aufnahmen von Proben des erfindungsgemäßen Beispiels 8 bzw. des Vergleichsbeispiels 1.

Patentansprüche

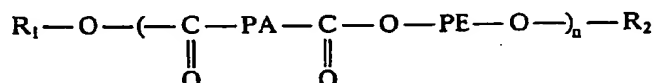
1. Dauerhafte antistatische thermoplastische Harzzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Komponenten umfaßt: 5 bis 40 Gew.-% eines Polyetheresteramidpolymers A), 20 bis 90 Gew.-% eines Pfropfpolymers B), das als Hauptkomponente aromatische Vinylmonomere enthält, 0 bis 70 Gew.-% eines aromatischen Vinyl-Copolymers C) und 2 bis 25 Gew.-% eines modifizierten Styrolharzes D).

2. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetheresteramid A) der allgemeinen Formel I entspricht:

Formel I



- worin R_1 und R_2 H, CH_3 oder C_2H_5 , PA Polyamid, PE Polyalkylenoxid und n 1, 2, 3, 4, ... bedeuten. 5
3. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetheresteramidpolymer A) folgende Komponenten umfaßt:
- a) Laktam oder Aminocarbonsäure mit 6 oder mehr C-Atomen, oder ein Salz einer Dikarbonsäure oder ein Diamin mit 6 oder mehr C-Atomen; 10
 - b) Polyalkylenoxidglykol und/oder
 - c) Dicarbonsäure mit 4 bis 20 C-Atomen.
4. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz der Diamindicarbonsäure mit 6 oder mehr C-Atomen oder das Laktam oder die Aminocarbonsäure mit 6 oder mehr C-Atomen mindestens eine Verbindung ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die im wesentlichen besteht aus Aminocarbonsäure wie ω -Aminocaprinsäure, ω -Aminooenanthsäure, ω -Aminocaprylsäure, ω -Aminopergonsäure, ω -Aminocaprinsäure, 1,1-Aminoundekansäure, 1,2-Aminododekansäure; Laktame wie Caprolaktam, Oenantholaktam, Capryllaktam, Laurolaktam; und Salze von Diamindicarbonsäuren wie ein Salz der Hexamethyldiaminadipinsäure oder ein Salz der Hexamethyldiaminisophthalsäure. 15
5. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenoxidglykol ein Poly-1,2- oder -1,3-propylenoxidglykol, ein Polytetramethylenoxidglykol, ein Polyhexamethylenoxidglykol, ein Block- oder statistisches Copolymer von Propylenoxid und Ethylenoxid oder ein Block- oder statistisches Copolymer von Tetrahydrofuran und Ethylenoxid ist. 20
6. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Polyetherester im Polyetheresteramid A) 10 bis 95 Gew.-% beträgt. 25
7. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfropfpolymer B) hergestellt ist durch Aufpfropfen von 95 bis 20 Gew.-% eines Monomereingemisches auf
- a) 10–60 Gew.-% eines Kautschukpolymers und
 - b) 40 bis 90 Gew.-% eines aromatischen Vinylmonomers und 60 bis 1 Gew.-% eines Vinylcyanidmonomers. 30
8. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Vinylcopolymer C) polymerisiert wurde unter Verwendung eines aromatischen Vinylmonomers, eines Vinylcyanidmonomers; eines (Meth)-Acrylsäureestermonomers, wie (Meth)-Acrylsäuremethylethyl-, -ethyl-, -propyl- und n-butylester; und Maleimids oder Acrylimids, wie Maleimid, n-Maleimid, n-Methylmaleimid oder n-Phenylmaleimid. 35
9. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kautschukpolymer ein Terpolymer ist, das polymerisiert ist unter Verwendung eines Dienkautschuks wie Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymer oder Acrylnitril-Butadien-Copolymer; eines Acrylkautschuks wie Polyisopren, Polychloropren oder Polybutylacrylat; und eines Ethylenpropylenmonomers. 40
10. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Vinylmonomer oder Vinylcyanidmonomer ein cyaniertes Vinylmonomer, wobei mindestens eines ausgewählt ist aus der Gruppe, im wesentlichen bestehend aus Styrol, p,t-Butyl-Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol, Monochlorstyrol, Vinylchlorstyrol, Dibromstyrol, Chlorstyrol, Ethylstyrol, Vinylnaphthalin und Divinylbenzol; oder Acrylnitril, Methacrylnitril oder Ethacrylnitril ist. 45
11. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–10, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Styrolpolymer dadurch hergestellt wurde, daß in geschmolzenem Zustand 1 bis 10 Teile reaktionsfähiges Monomer in 100 Teile Pfropfpolymer B) und aromatisches Vinylcopolymer C) eingearbeitet wurden, wobei das reaktionsfähige Monomer 0 bis 5 Teile eines organischen Peroxids, eine Carboxylgruppe oder eine wasserfreie Carboxylgruppe enthält. 50
12. Thermoplastische Harzzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- A) 5 bis 25 Gew.-% Amidelastomer
 - B) 60 bis 93 Gew.-% Styrolharz und
 - C) 2 bis 15 Gew.-% modifiziertes Vinylpolymer umfaßt. 55
13. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Amidelastomer A) eine Struktur der Formel I besitzt



worin R_1 und R_2 H, CH_3 oder C_2H_5 , PA Polyamid, PE Polyalkylenoxidglykol und n 1, 2, 3, 4 ... bedeuten, und das Amidelastomer in Form von Granulat mit einem längeren Durchmesser von 0,001 bis 3,0 μm bei einem Verhältnis von längerem zu kürzerem Durchmesser von 1 : 7 gleichmäßig verteilt ist. 60

14. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamidsegment PA der Formel I als Komponente des Amidelastomers A das Salz eines Laktams oder einer Aminocarbonsäure mit 6 oder mehr C-Atomen oder einer Diamindicarbonsäure mit 6 oder mehr C-Atomen ist. 65

15. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenoxidglykol PE der Formel I mindestens eines ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die im wesentlichen aus Polyethylenoxidglykol, Poly-1,2- und -1,3-propylenoxidglykol, einem Block- oder statistischen Copolymer von Tetrahydrofuran und Ethylenoxid und einem Block- oder statistischen Copolymer von Propylenoxid und Ethylenoxid besteht.

16. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 12—15, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrolharz B) mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe, die im wesentlichen aus Styrol und kautschukmodifiziertem Styrol, oder einem Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN) und einem Styrol-Kautschuk-Copolymer (ABS, AES, AAS) besteht.

17. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 12—16, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptkettenkomponente (a) des modifizierten Vinylpolymers (C) ein Copolymer ist, das aus solchen Monomeren besteht wie Methacrylsäureester z. B. Ethylmethacrylatester, Butylmethacrylsäure, Butylacrylsäure und Glycidylmethacrylsäure; α - und β -ungesättigte Carbonsäure wie Vinylacetat, Maleinsäure und wasserfreie Maleinsäure; einem Monomer mit einer wasserfreien Carboxylgruppe und einem Olefinmonomer wie Ethylen oder Propylen.

18. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) des modifizierten Vinylpolymers ein Copolymer ist, das aus solchen Monomeren besteht wie einem Styrol-, α -Methylstyrol oder halogeniertem Styrolmonomer und einem Acrylnitril- oder Methacrylnitrilmonomer.

19. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß in die Hauptkettenkomponente (a) des modifizierten Vinylpolymers (C) das eine Carboxylgruppe enthaltende Monomer in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% eingearbeitet wird.

20. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptkettenkomponente (a) des modifizierten Vinylpolymers (C) in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-% zugegeben wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

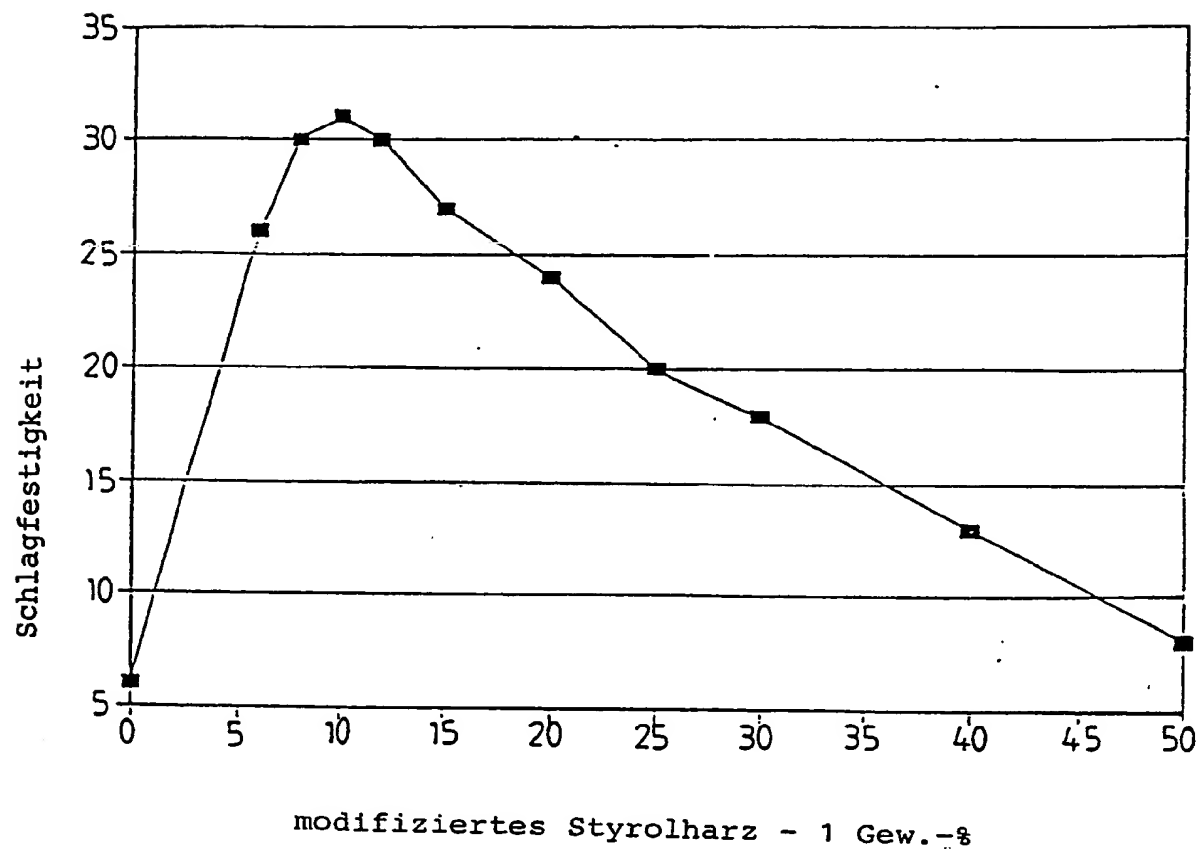
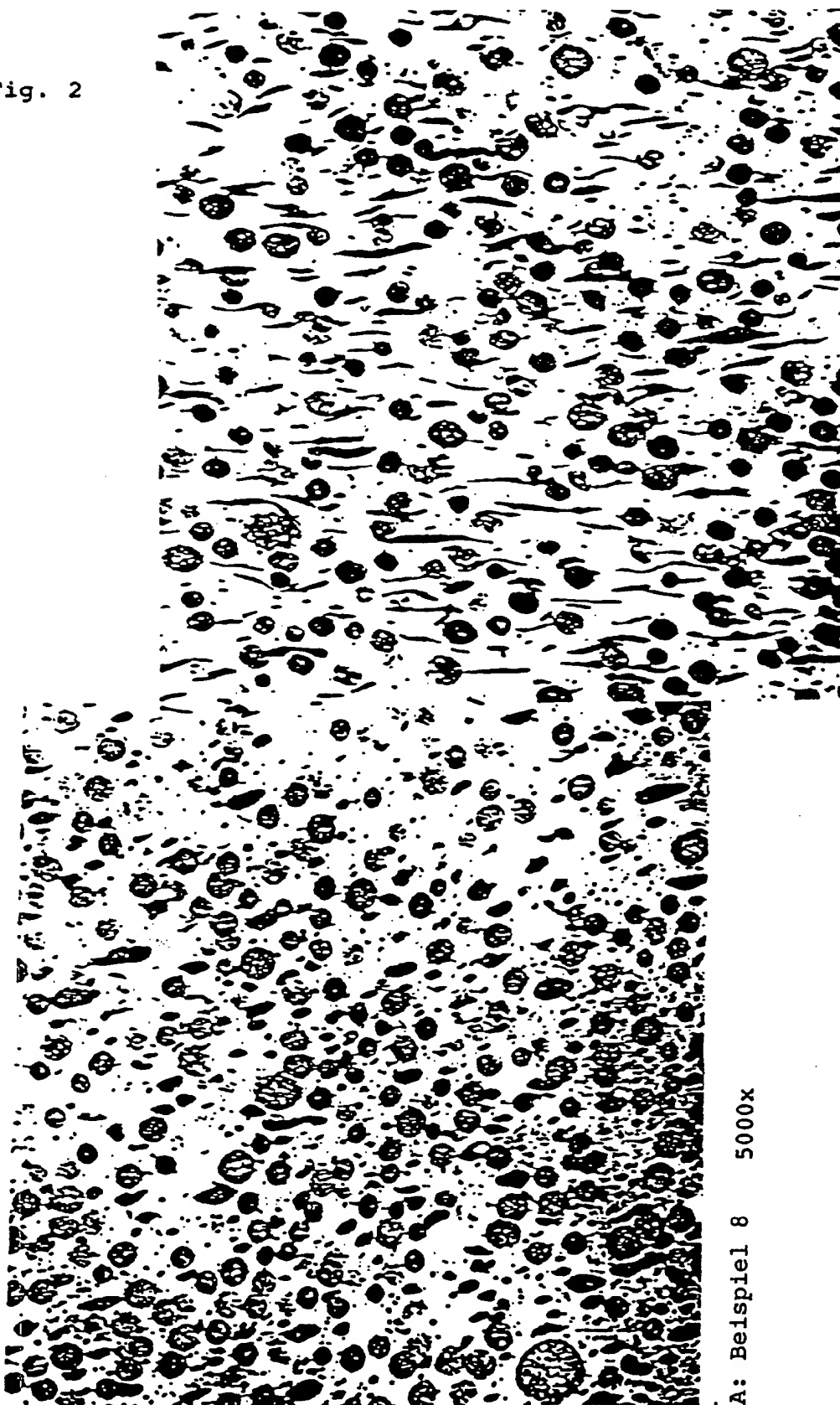


Fig. 2



A: Beispiel 8 5000x

B: Vergleichsbeispiel 1

5000x